

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01B 1/12

(11) 공개번호 특 1999-0082202
(43) 공개일자 1999년 11월 25일

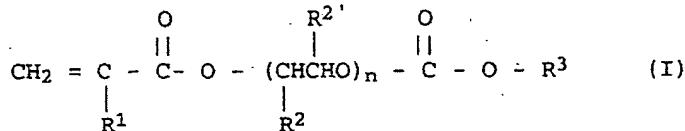
(21) 출원번호 10-1998-0705929
(22) 출원일자 1998년 07월 31일
번역문제출일자 1998년 07월 31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP1997/04355 (87) 국제공개번호 WO 1998/25275
(86) 국제출원출원일자 1997년 11월 28일 (87) 국제공개일자 1998년 06월 11일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 독일 프랑스 영국 이탈리아
국내특허 : 캐나다 중국 대한민국
(30) 우선권주장 96-323224 1996년 12월 03일 일본(JP)
(71) 출원인 미쓰이 가가쿠 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 지요다구 가스미가세키 3-2-5
(72) 발명자 신도 마사하루
일본국 지바현 소데가우라시 나가우라 아자타구 2-580-32 미쓰이 가가쿠 가부시끼가이샤 내
사사노 다카코
일본국 지바현 소데가우라시 나가우라 아자타구 2-580-32 미쓰이 가가쿠 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인 문기상, 조기호

설사청구 : 있음

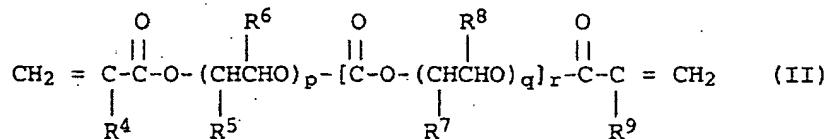
(54) 종합체겔전해질

요약

(a) 하기 일반식들로 표시되는 아크릴에스테르 중에서 선택한 적어도 하나의 아크릴에스테르로부터 유도된 구조단위를 함유하는 아크릴에스테르 종합체매트릭스:



(상기 식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 같거나 다르고, 수소원자 또는 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, R^3 은 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, n 은 1-100의 정수이다.).



(상기 식 중, R^4-R^9 는 서로 같거나 다르고, 수소원자 또는 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, p , q 및 r 은 서로 같거나 다르고 1-100의 정수이다.).

(b) 탄산에스테르의 비수성용매: 및

(c) 초기율표의 Ia 즉 금속염으로 이루어지는 종합체겔전해질.

상기 종합체겔 전해질은 종합체매트릭스로서 아크릴에스테르 종합체를 사용하고 특정비수성용매를 함유하기 때문에, 이온전도도가 높고 전기화학적으로 안정하다. 따라서, 상기 종합체겔 전해질은 일차전지, 이차전지, 축전지 및 전기작색 표시장치 등의 전기화학장치 및 의료 액투에이터에 사용하기에 적당하다.

영세서

기술분야

본 발명은 예를 들면, 일차전지, 이차전지 또는 축전기에 사용하는 종합체겔 전해질에 관한 것이다.

배경기술

일차전지, 이차전지 및 축전기 등의 전기화학장치에서 일반적으로 액체전해질을 사용한다. 그렇지만, 액체전해질은 액체누설을 일으켜 장기신뢰성이 만족스럽지 못한 단점이 있다.

이 문제를 해결하기 위해 고체전해질을 사용하는 것이 알려져 있다. 상기 전기화학장치에서 고체전해질을 사용할 경우, 액체누설을 피함으로써 신뢰성이 높은 장치를 제공할 수 있을 뿐만 아니라 장치 자체도 경량화하여 소형화할 수 있다. 근년에, 상기한 바와 같은 고체 전해질을 제공하기 위하여 각종 종합체 고체전해질(고체중합체전해질)을 연구하였다. 종합체고체전해질은 전극과 종합체고체전해질 사이의 이온전자교환반응과정에서 일어나는 부파변화에 관계없이 다양한 용도에 사용할 수 있는 융통성을 갖추고 있을 뿐만 아니라 상기한 고체전해질의 특성을 갖고 있다. 폴리에테르 구조를 가진 폴리에틸렌 옥사이드와 리튬염 등의 알칼리금속염의 복합체가 상기 종합체고체전해질의 예로 알려져 있다. 또, 특개평5(1993)-25353에는 주로 폴리옥시알킬렌 디에스테르화합물, 폴리메톡시옥시알킬렌 에스테르화합물, 이종결합을 가진 옥시화합물과 공중합체의 가교수지 및 무기염으로 이루어진 종합체고체전해질이 개시되어 있다. 또한, 특개평 6(1994)-223842에는 관능기로서 카보네이트기를 가진 유기중합체와 금속염으로 된 종합체고체전해질이 개시되어 있다.

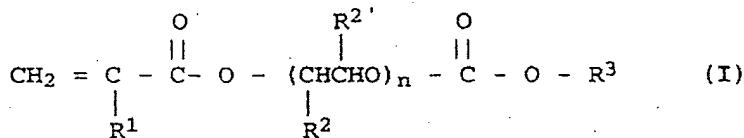
그렇지만, 고체전해질의 이온전도도는 일반적으로 액체전해질보다 낮아, 고체전해질을 사용하여 방전특성이 우수한 일차 및 이차전지를 제조하기 어려웠다. 이 때문에, 예를 들면, 이온전도도 및 전기화학적 안정성이 우수한, 요구조건을 만족시키는 종합체전해질을 개발할 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

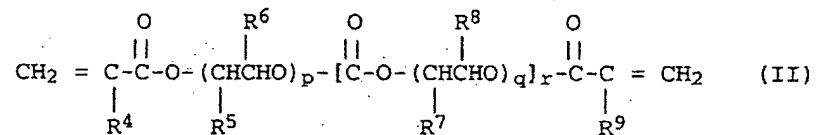
본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술을 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은 이온전도도가 우수하고 화학적으로 안정한 종합체결 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 종합체결 전해질은,

(a) 하기 일반식(I) 및 (II)로 표시되는 아크릴에스테르 중에서 선택한 적어도 하나의 아크릴에스테르로부터 유도된 구조단위를 함유하는 아크릴에스테르 종합체매트릭스;



(상기 식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 같거나 다르고, 수소원자 또는 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, R^3 은 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, n 은 1-100의 정수이다.),



(상기 식 중, R^4-R^9 은 서로 같거나 다르고, 수소원자 또는 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, p , q 및 r 은 서로 같거나 다르고 1-100의 정수이다.),

(b) 탄산에스테르의 비수성용매; 및

(c) 주기율표의 Ia족 금속의 염으로 이루어진다.

상기 아크릴에스테르 종합체매트릭스는 일반식(I) 및 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 아크릴에스테르의 단독종합체 또는 공중합체인 것이 바람직하다.

또한, 상기 아크릴에스테르 종합체매트릭스는 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르, 및 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르와 공중합가능한 비닐단량체, 비닐리덴 단량체 또는 비닐렌 단량체의 공중합체인 것이 바람직하다.

상기 비수성용매는 환상탄산에스테르 및 쇄상탄산에스테르로부터 선택한 적어도 하나의 탄산에스테르인 것이 바람직하다.

상기 비수성용매는 환상탄산에스테르와 쇄상탄산에스테르의 혼합용매이어야 좋다.

주기율표의 Ia족 금속의 염은 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로부터 선택한 적어도 하나의 리튬염인 것이 바람직하다.

본 발명의 종합체결 전해질은 바람직하게는 주기율표의 Ia족 금속의 염을 함유한 용액, 탄산에스테르의 비수성용매 및 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르를 동시중합하여 제조하는 것이 바람직하다.

이하 본 발명의 종합체고체전해질을 상세히 설명한다.

본 명세서에서 사용하는 '중합'이라는 용어는 단독중합에 특별히 제한되지 않고 단독중합 및 공중합 양자를 의미할 수도 있다. 본 명세서에서 사용하는 '중합체'라는 용어는 단독중합체에 특별히 제한되지 않고 단독중합체 및 공중합체 양자를 의미할 수 있다. '아크릴 에스테르'라는 용어는 아크릴산의 에스테르뿐만 아니라 에타크릴산과 같은 수소원자가 알킬기로 치환된 아크릴산의 에스테르도 의미한다.

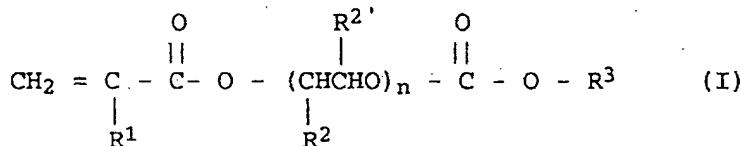
[아크릴에스테르 중합체 매트릭스]

먼저, 본 발명에 사용하는 아크릴에스테르 중합체 매트릭스를 설명한다.

아크릴에스테르 중합체 매트릭스는,

하기 일반식(I) 및 (II)로 표시되는 아크릴에스테르 중에서 선택한 적어도 하나의 아크릴에스테르로부터 유도된 구조단위를 함유한다.

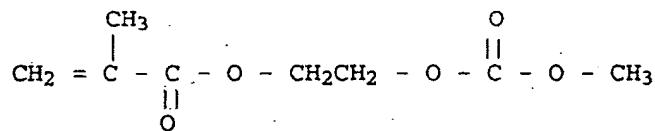
일반식(I)로 표시되는 아크릴에스테르



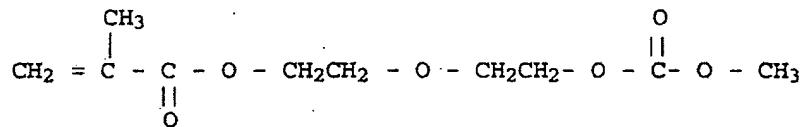
상기 식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 같거나 다르고, 수소원자 또는 탄소수 1-4의 알킬기, 바람직하게는 수소원자 또는 메틸기이다. R^3 은 탄소수 1-4의 알킬기, 바람직하게는 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기이다. n 은 1-100, 의 정수, 바람직하게는 1-10의 정수이다.

일반식(I)로 표시되는 아크릴에스테르의 예로는

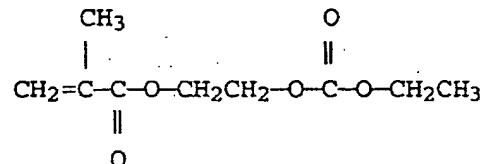
2-메타크릴로일옥시에틸 메틸 카보네이트



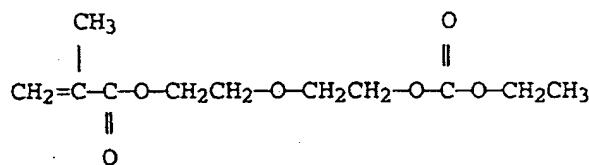
2(2-메타크릴로일옥시에톡시)에틸 메틸 카보네이트



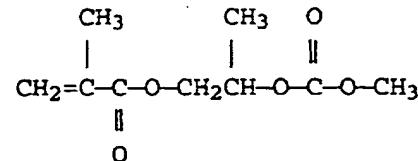
2-메타크릴로일옥시에틸 에틸 카보네이트



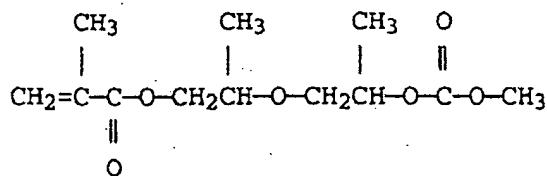
2(2-메타크릴로일옥시에톡시)에틸 에틸 카보네이트



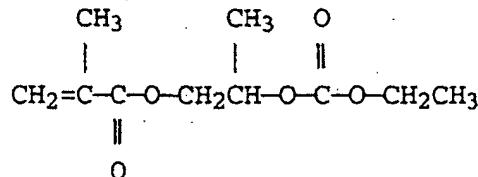
2-메타크릴로일옥시이소프로필 메틸 카보네이트



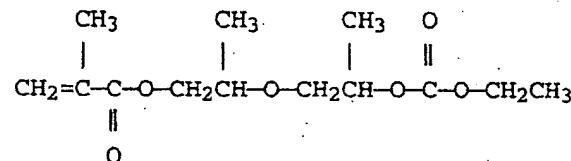
2(2-메타크릴로일옥시이소프로록시)이소프로필 메틸 카보네이트



2-메타크릴로일옥시이소프로필 에틸 카보네이트



2(2-메타크릴로일옥시이소프로록시)이소프로필 에틸 카보네이트



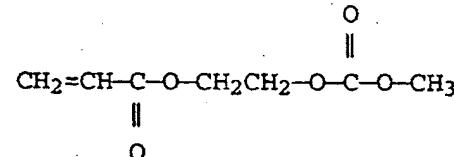
2-메타크릴로일옥시-2-메틸에틸 메틸 카보네이트,

2(2-메타크릴로일옥시-2-메틸에톡시)이소프로필 메틸 카보네이트,

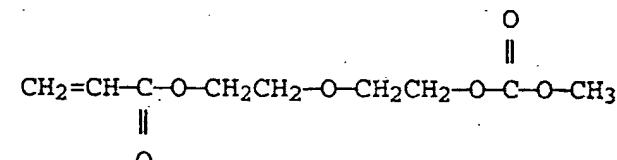
2(2-메타크릴로일옥시-2-메틸에톡시)-2-메틸에틸 메틸 카보네이트,

2(2-메타크릴로일옥시이소프로록시)-2-메틸에틸 메틸 카보네이트,

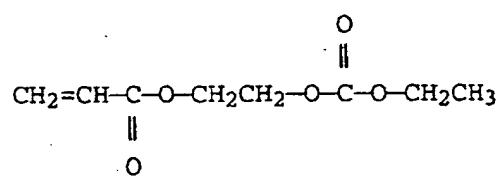
2-아크릴로일옥시에틸 메틸 카보네이트



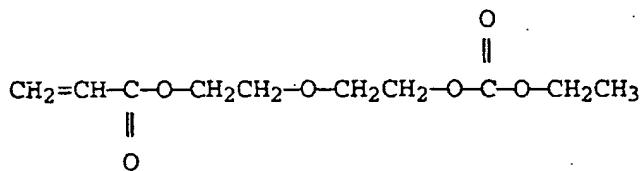
2(2-아크릴로일옥시에톡시)에틸 메틸 카보네이트



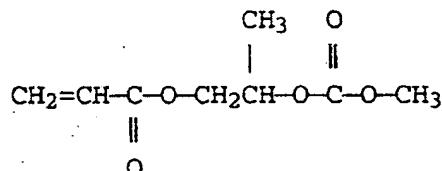
2-아크릴로일옥시에틸 에틸 카보네이트



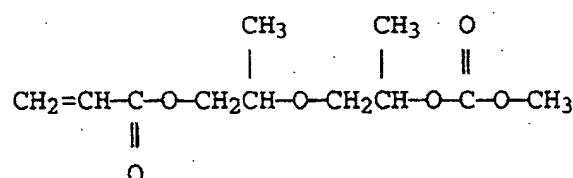
2(2-아크릴로일옥시에톡시)에틸 에틸 카보네이트



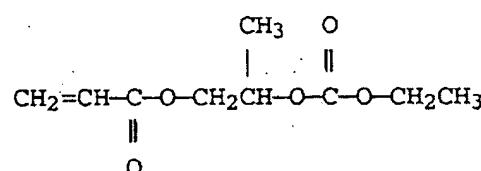
2-아크릴로일옥시이소프로필 메틸 카보네이트



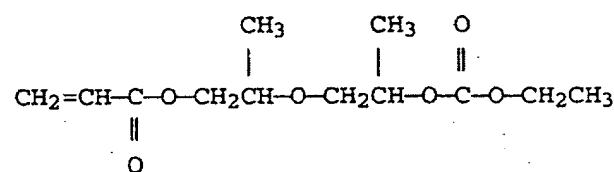
2(2-아크릴로일올시이소프로풀시)이소프로필 메틸 카보네이트



2-아크릴로일옥시이소프로필 에틸 카보네이트 및

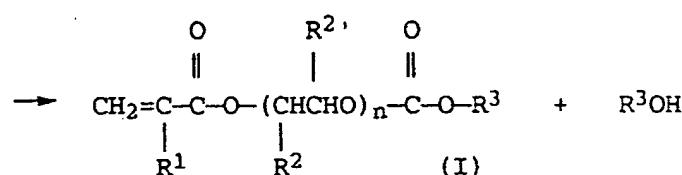
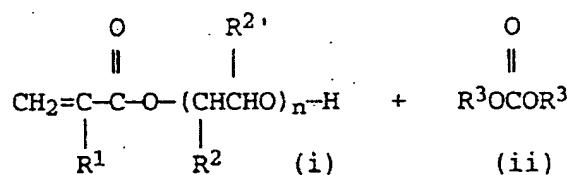


2(2-아크릴로일옥시이소프로포시)이소프로필 에틸 카보네이트



를 들 수 있다.

상기 일반식(i)로 표시되는 아크릴에스테르는, 예를 들면 하기 일반식(i)로 표시되는 화합물과 하기 일반식(ii)로 표시되는 화합물을로부터 하기 방법으로 합성할 수 있다.

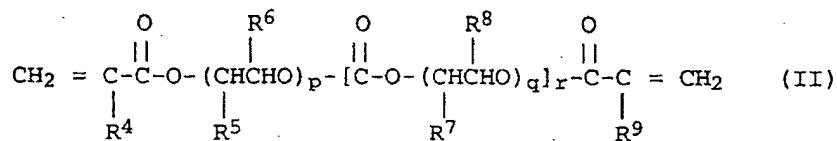


상기 식들에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 n 은 상기 일반식(1)에서와 동일하다.

상기 합성에서, 일반식 (ii)로 표시되는 화합물은 일반식 (i)로 표시되는 화합물 1 몰당 0.5~5 몰의 양으로 사용한다. 또, 상기 합성에서, 예를 들어, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 및 $NaOCH_3$ 를 측매로 사용할 수 있다. 이러한 측매는 일반식 (i)로 표시되는 화합물 1 몰당 1×10^{-5} ~ 1×10^{-2} 의 양으로 사용한다.

일반식 (i)로 표시되는 화합물과 일반식 (ii)로 표시되는 화합물의 반응은 통상은 생성된 알콜을 제거하면서 교반하에 환류시켜 행한다. 반응온도는 통상 40~140 °C, 반응시간은 통상 2~60 시간 범위이다.

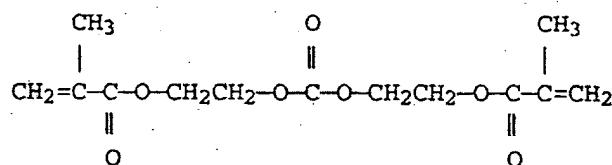
일반식 (ii)로 표시되는 아크릴에스테르



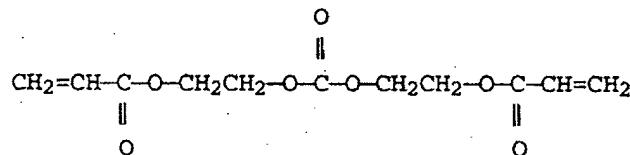
상기 식 중, R^4 ~ R^9 는 서로 같거나 다르고, 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알킬기, 바람직하게는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, p , q 및 r 은 서로 같거나 다르고 1~100, 바람직하게는 1~10의 정수이다.

일반식 (ii)로 표시되는 상기 아크릴에스테르의 예로는,

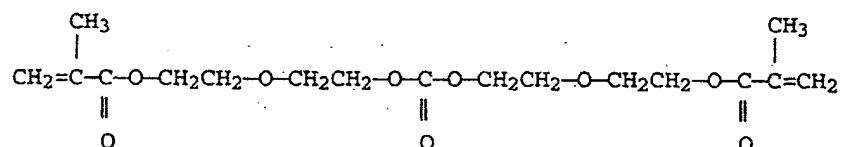
디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트



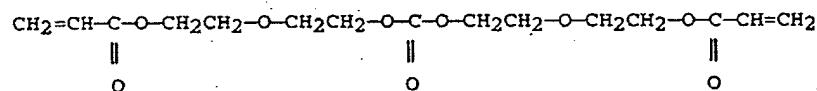
디(2-아크릴로일옥시에틸) 카보네이트



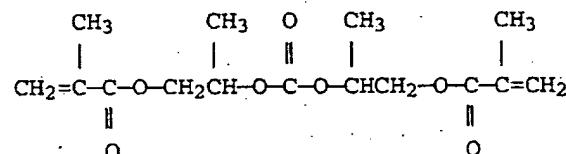
디(2(2-메타크릴로일옥시에톡시)에틸) 카보네이트



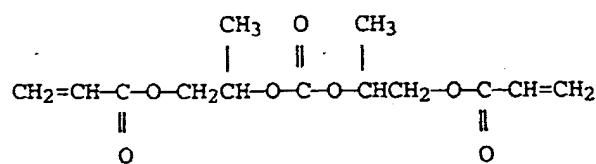
디(2(2-아크릴로일옥시에톡시)에틸) 카보네이트



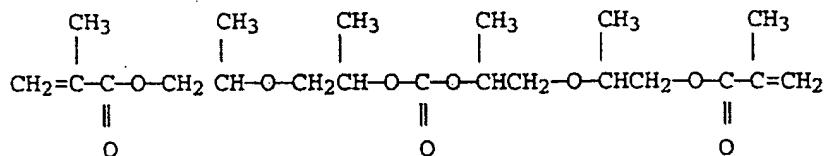
디(2-에타크릴로일옥시이소프로필) 카보네이트



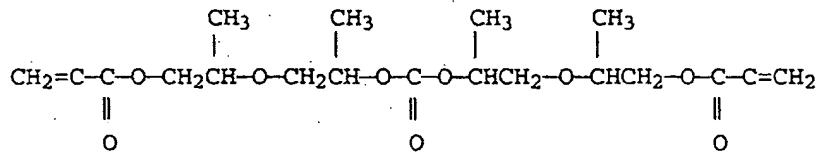
디(2-아크릴로일옥시이소프로필) 카보네이트



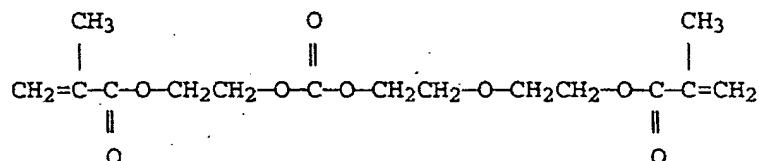
디(2(2-메타크릴로일옥시이소프로필) 카보네이트



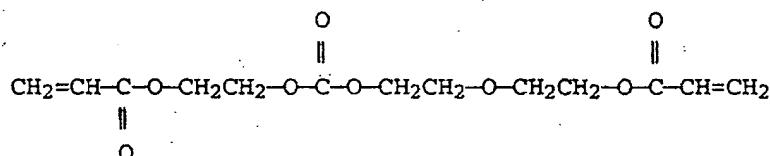
디(2(2-아크릴로일옥시이소프로필) 카보네이트



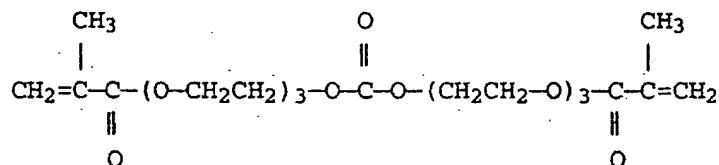
2-메타크릴로일옥시에틸 (2(2-메타크릴로일옥시에톡시)에틸) 카보네이트



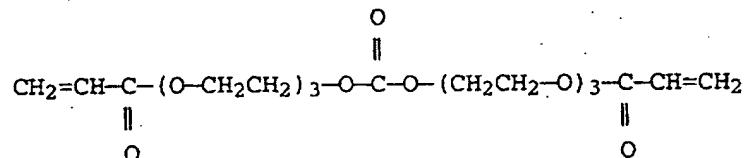
2-아크릴로일옥시에틸 (2(2-아크릴로일옥시에톡시)에틸) 카보네이트



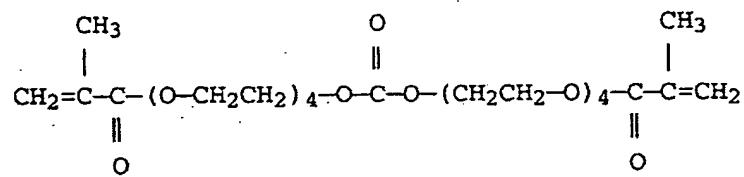
디(메타크릴로일트리(옥시에틸렌)) 카보네이트



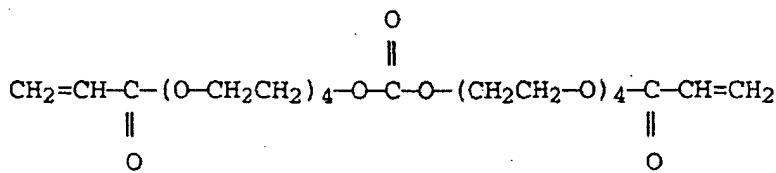
디(아크릴로일트리(옥시에틸렌)) 카보네이트



디(메타크릴로일테트라(옥시에틸렌)) 카보네이트 및

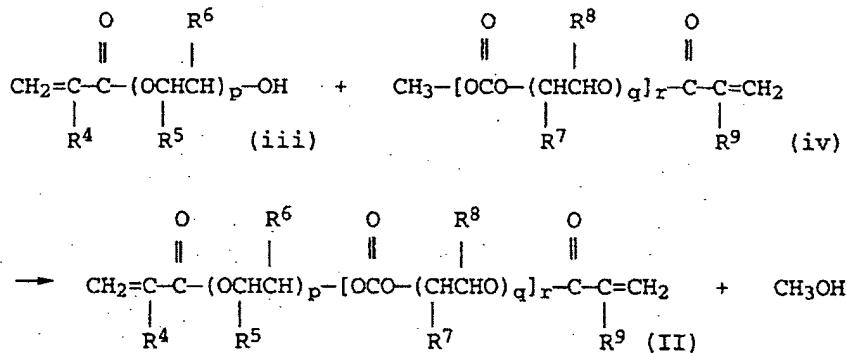


디(아크릴로일테트라(옥시에틸렌))카보네이트



를 들 수 있다.

상기 일반식 (ii)로 표시되는 아크릴에스테르는, 예를 들면 하기 일반식 (iii)로 표시되는 화합물과 하기 일반식 (iv)로 표시되는 화합물로부터 하기 방법으로 합성할 수 있다.



상기 식들에서, R^4 내지 R^9 및 p, q 및 r 은 상기 일반식(II)에서와 동일하다.

상기 합성에서, 일반식(iv)로 표시되는 화합물은 일반식(iii)로 표시되는 화합물 1몰당 0.3~2.0 몰의 양으로 사용한다. 또, 상기 합성에서, 예를 들어, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 및 $NaOCH_3$ 를 촉매로 사용할 수 있다. 이러한 촉매는 일반식(iii)로 표시되는 화합물 1몰당 1×10^{-5} ~ 1×10^{-2} 의 양으로 사용한다.

일반식(iii)로 표시되는 화합물과 일반식(iv)로 표시되는 화합물의 반응은 통상은 생성된 알콜을 제거하면서 교반하에 환류시켜 행한다. 반응온도는 통상 40-140 °C, 반응시간은 통상 2-60 시간 범위이다.

상기 아크릴에스테르 종합체 매트릭스는 상기 일반식 (I) 및 (II)로 표시한 적어도 하나의 아크릴 에스테르로부터 유도된 구조단위를 함유한다.

(Ⅱ) 상기 일반식(Ⅰ)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 분리·선택한 카소 2 종의 아크릴에스테르의 고증한

(iii) 삼기 일반신(II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 2 종의 아크릴에스테르의 공중화

(iv) 상기 일반식(I)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르와 상기 일반식(II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르와의 공중합체, 또는

(v) 상기 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르와 상기 아크릴에스테르와 공중합할 수 있는 비닐단량체, 비닐리덴 단량체 및 비닐렌 단량체로부터 선택한 적어도 하나의 화합물과의 공중합체로 이루어진다.

상기 아크릴에스테르와 공중합할 수 있는 상기 비닐, 비닐리덴 및 비닐렌 단량체의 바람직한 예로는, 비닐에스테르, 비닐에테르, (메트)아크릴에스테르, 알릴에테르, 아릴에스테르 및 환상올레핀을 들 수 있다. 그 구체예로는 에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 알릴 알콜, 비닐 아세테이트, 스티렌, α-메틸스티렌, 영화비닐, 영화비닐리덴, 불화비닐, 불화비닐리덴, 아크릴로니트릴, 비닐 시아노아세테이트, 알릴아민, 이소프로필아크릴아이드, 이소부텐, 이소프렌, 비닐렌 카보네이트 및 말레인산 무수물을 들 수 있다.

상기 아크릴에스테르 중합체 매트릭스의 분자량(수평균분자량)은 일반적으로 2×10^3 - 1×10^8 , 특히 1×10^4 - 1×10^7 범위인 것이 바람직하다.

상기 중합체 매트릭스가 상기 일반식(I)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 2종의 아크릴에스테르의 공중합체, 또는 상기 일반식(II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 2종의 아크릴에스테르의 공중합체일 경우, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 유도된 최소 2종의 구조단위의 비는 물비로 98/2 - 2/98의 범위인 것이 바람직하다.

또한, 상기 중합체 매트릭스가 상기 일반식(I)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르와 상기 일반식(II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르와의 공중합체인 경우, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 유도된 최소 2종의 구조단위의 비는 물비로 98/2 - 2/98의 범위인 것이 바람직하다.

또한, 상기 중합체 매트릭스가 상기 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 아크릴에스테르와 상기 아크릴에스테르와 공중합할 수 있는 비닐단량체, 비닐리덴 단량체 및 비닐렌 단량체와의 공중합체인 경우, 상기 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 유도된 구조단위 대 비닐 단량체, 비닐리덴 단량체 또는 비닐렌 단량체로부터 유도된 구조단위의 물비는 통상은 5:95 - 100:0, 바람직하게는 5:95 - 95:5, 더욱 바람직하게는 10:90 - 90:10의 범위인 것이 바람직하다.

상기 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 유도된 구조단위 대 비닐 단량체, 비닐리덴 단량체 또는 비닐렌 단량체로부터 유도된 구조단위의 물비는 상기 범위내에서 원하는 물리적특성 및 화학적특성에 따라 조절할 수 있다.

상기 아크릴에스테르 중합체 매트릭스는 통상의 방법에 따라 제조할 수 있다.

예를 들면, 상기 아크릴에스테르 중합체 매트릭스는, 라디칼중합 또는 광중합기술을 사용하여, (i) 상기 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르, (ii) 상기 일반식(I)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르와 상기 일반식(II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르, 또는 (iii) 상기 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 최소 1 종의 아크릴에스테르와 상기 아크릴에스테르와 공중합할 수 있는 비닐화합물, 비닐리덴화합물 및 비닐렌화합물로부터 선택한 적어도 하나의 화합물을 중합하여 용이하게 제조할 수 있다.

이 아크릴에스테르 중합체 매트릭스는 상기 일반식(I)과 (II)의 아크릴에스테르 및 비닐, 비닐리덴 및 비닐렌화합물로부터 유도된 구조단위 이외의 구조단위를, 예를 들면 20 몰% 이하의 양으로 포함하여도 좋다.

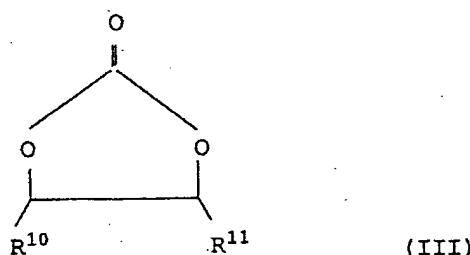
[중합체겔 전해질]

본 발명의 중합체겔 전해질은 상기 아크릴에스테르 중합체 매트릭스, 탄산에스테르의 비수성 용매 및 주기율표의 Ia족금속의 염으로 이루어진다. 이 중합체겔 전해질은 상기 아크릴에스테르 중합체 매트릭스, 탄산에스테르의 비수성 용매 및 주기율표의 Ia족금속의 염 또는, 필요에 따라, 다른 성분들을 함유해도 좋다.

상기 주기율표의 Ia족 금속의 염은, 예를 들면, LiBr, LiI, LiSCN, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiAlCl₄, LiN(CF₃SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, NaBr, NaSCN, NaClO₄, KSCN 및 KClO₄로부터 선택한다. 이들 금속염 중에서, LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ 및 LiC(CF₃SO₂)₃를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 금속염은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

비수성용매로서는 탄산에스테르를 사용한다. 특히, 환상탄산에스테르 및 쇄상탄산에스테르로부터 선택한 적어도 하나의 탄산에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.

환상탄산에스테르의 예로는 하기 일반식(III)으로 표시되는 것들을 들 수 있다:

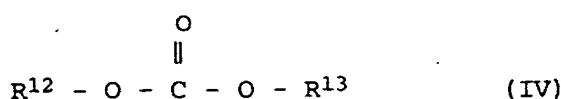


상기 식 중, R¹⁰과 R¹¹은 서로 같거나 다르고 수소원자 또는 선상, 분지상 또는 환상알킬기를 나타낸다. 선상알킬기는 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기와 같은 탄소수 1~4인 것이다. 분지상 알킬기는 바람직하게는 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기 또는 t-부틸기와 같은 탄소수 1~4의 것이다. 환상알킬기는, 예를 들면, 시클로프로필기 또는 시클로부틸기이다. 환상탄산에스테르는 상기 일반식(III)으로 표시되는 5원환상화합물에 한정되는 것은 아니고 6원환상화합물이어도 좋다.

이 탄산에스테르의 구체예로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,3-프로필렌 카보네이트, 1,3-부틸렌 카보네이트, 2,4-펜틸렌 카보네이트 및 1,3-펜틸렌 카보네이트를 들 수 있다.

이들 환상카보네이트 중, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 이들의 혼합물이 바람직하다.

쇄상탄산에스테르의 예로는 일반식(IV)로 표시되는 것들을 들 수 있다:



상기 식 중, R¹² 및 R¹³은 서로 같거나 다르고 선상, 분지상 또는 환상알킬기, 바람직하게는 탄소수 1~4

의 선상 또는 분지상 알킬기 또는 탄소수 3-6 의 환상알킬기를 나타낸다.

쇄상탄산에스테르의 구체예로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디- n -프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디이소프로필 카보네이트 및 메틸 에틸 카보네이트를 들 수 있다.

이들 쇄상에스테르 중, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 메틸 에틸 카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 쇄상탄산에스테르는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 특히, R^{12} 와 R^{13} 가 서로 같은 대칭쇄상탄산에스테르와 R^{12} 와 R^{13} 가 서로 다른 비대칭쇄상탄산에스테르로 이루어진 혼합용매가 바람직하다. 대칭쇄상탄산에스테르와 비대칭탄산에스테르의 혼합시에, 대칭쇄상탄산에스테르의 부피 대 비대칭쇄상탄산에스테르의 부피의 비가 20:80 - 95:5, 특히 30:70 - 90:10 범위인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서는, 상기 비수성용매로서 바람직하게는 환상탄산에스테르와 쇄상탄산에스테르로 이루어진 혼합용매를 사용한다. 환상탄산에스테르 대 쇄상탄산에스테르의 혼합비(환상탄산에스테르의 부피 : 쇄상탄산에스테르의 부피)는 바람직하게는 10:90 - 90:10, 특히 바람직하게는 20:80 - 80:20 범위이다.

본 발명의 종합체결 전해질에서, 탄산에스테르의 합계중량 대 아크릴에스테르종합체의 합계중량의 비(탄산에스테르의 합계중량 : 아크릴에스테르의 합계중량)는 바람직하게는 40:60 - 90:10, 특히 바람직하게는 60:40 - 85:15 범위이다. 상기 탄산에스테르가 본 발명의 종합체결 전해질에 비수성용매로 필수적으로 포함되지만, 종합체결 전해질은 메틸 에틸 케톤, γ -부티로락톤 및 디메틸포름아이드 등의 다른 용매를 본 발명의 종합체결 전해질의 특성에 손상을 주지 않을 정도의 소량으로 포함하여도 좋다.

상기 주기율표의 Ia족 금속의 염은 본 발명의 종합체결 전해질에 종합체결 전해질의 합계중량을 기준으로 바람직하게는 1-50중량%, 특히 바람직하게는 2-40중량%의 양으로 포함된다.

주기율표의 Ia족 금속의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 이온전도도의 강하, 종합체 정도/탄성의 저하 및 인장강도의 감소 등의 문제가 생길 수 있다.

상기 종합체결 전해질은 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다.

상기 종합체결 전해질은 일반적으로 필름형태로 사용된다. 따라서, 바람직하게는 주기율표의 Ia족 금속의 염을 함유한 용액, 탄산에스테르의 비수성용매 및 일반식 (I) 또는 (II)로 표시되는 단량체를 동시에 종합하여 제조한다.

예를 들면, 다음과 같은 방법들을 사용하여 제조할 수 있다.

[1] Ia족 금속의 염의 존재하에 하기 화합물 1 종 이상을 탄산에스테르 용매에 용해하고 얻은 용액을 평탄한 기판위로 흐르게 하거나 평탄한 기판에 피복하고 자외선 또는 방사선을 조사하거나 가열하여 동시에 종합 및 경화를 행하는 방법:

(1) 상기 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 1 종 이상의 화합물;

(2) 상기 일반식(I)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 1 종 이상의 화합물, 상기 일반식(II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 1 종 이상의 화합물 및 비닐단량체, 비닐리덴 단량체 및 비닐렌 단량체;

(3) 상기 일반식(I)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 1 종 이상의 화합물과 비닐화합물, 비닐리덴화합물 및 비닐렌화합물로부터 선택한 1 종 이상의 화합물; 또는

(4) 상기 일반식(II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 1 종 이상의 화합물과 비닐단량체, 비닐리덴단량체 및 비닐렌단량체로부터 선택한 1 종 이상의 화합물.

상기 방법에서, 자외선에 의한 종합은 광증강제의 존재하에 수행할 수 있다. 예를 들면, 벤조페논, 아세토페논 또는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논을 광증강제로 사용할 수 있다.

상기 종합을 가열에 의해 행할 경우, 열중합개시제를 사용할 수 있다. 적당한 열중합개시제의 예로는, 벤조일 퍼옥사이드 및 퍼옥시디카보네이트 등의 퍼옥사이드, 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등의 아조화합물을 들 수 있다.

이들은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[2] Ia족 금속의 염, Ia족금속염 및 종합개시제의 존재하에 상기 (1) 내지 (4)에서 기술한 화합물 1 종 이상을 탄산에스테르와 다른 유기 용매로 이루어진 혼합용매에 용해하고 얻은 용액을 평탄한 기판위로 흐르게 하거나 평탄한 기판에 피복하고 가열하여 동시에종합 및 경화를 행하는 방법. 이 방법에서는, 평탄한 기판 위에 용액을 도포한 후에 상기 탄산에스테르 이외의 유기용매를 증발시켜도 좋다. 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, γ -부티로락톤 또는 디에틸포름아이드를 상기 다른 유기용매로 사용할 수 있다.

본 발명의 종합체결 전해질은 이온전도도가 높고 전기화학적으로 안정하다. 이 종합체결 전해질은 일차전지, 이차전지, 축전지 및 전기발색표시장치 등의 전지화학장치 및 의료 액투에이터에 적합하게 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 종합체결 전해질은 리튬이온전자의 유기전해액의 대용률로 사용할 수 있다. 또한, 상기 종합체결 전해질은 집전기 상에 분말상 전극물질을 분산 및 고정하는 결합제로 사용할 수 있다.

이 종합체결 전해질을 전지에 사용할 경우, 먼저 이 종합체결 전해질을 필름으로 성형하고 다음으로 이 필름을 양극과 음극 사이에 삽입함으로써 전지를 제조할 수 있다.

양극과 격리판 및 음극으로 이루어지는 3층구조를 형성한 다음 격리판에 전해액을 주입하는 단계들을 포함하는 전지제조방법에서, 전해액 대신에 아크릴에스테르 단량체, 주기율표의 Ia족금속의 염 및 비수성

용매로 이루어진 용액을 사용하여 상기 주입을 행한 다음 경화를 행할 수 있다. 따라서, 공정변경을 최소화할 수 있다.

본 발명의 중합체겔 전해질은 중합체매트릭스로서 아크릴에스테르 중합체를 사용하고 특정비수성용매(탄산에스테르)를 함유하기 때문에, 이온전도도가 높고 전기화학적으로 안정하다. 따라서, 상기 중합체겔 전해질은 일차전지, 이차전지, 축전지 및 전기착색 표시장치 등의 전기화학장치 및 의료 액투에이터에 사용하기에 적당하다.

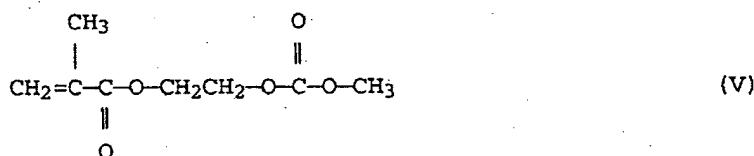
설시에

이하 실시예를 참조하여 본 발명을 더 상세히 설명한다. 그렇지만, 하기 실시예는 결코 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

실시예 1

하기 식(V)로 표시되는 2-메타크릴로일옥시에틸 메탈 카보네이트를 아크릴 에스테르 단량체로 사용하였다:

1a족 금속염으로 LiN(CF₃SO₂)₂ 과 폐로일 IPP50 (일본유지(주)에서 제조함)을 2-메타크릴로일옥시에틸 매틸 카보네이트 50 중량% 및 프로필렌 카보네이트 50 중량%의 혼합물에 각각 카보네이트 단위를 기준으로 2 mol%, 아크릴 에스테르 단위를 기준으로 1 mol%의 양만큼 첨가하였다. 이 혼합물을 균질화한 후, 유리판에 부은 후 불활성 가스분위기하에서 70°C 열판위에서 30분동안 가열하여 경화하였다. 그 결과 두께 약 1mm의 중합체 결전해질이 제조되었다.



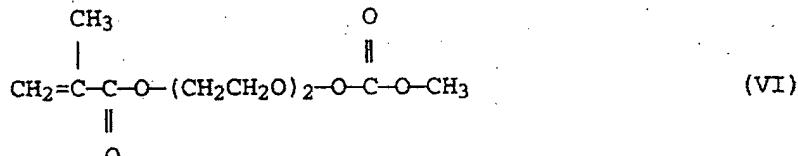
이 중한채 걸 전해질을 천공하여 직경 10mm 원판을 만들었다.

제조된 원판을 전도도 측정용기에 부착되어 있는 전극 사이에 삽입하였다. 펠티어 장치로 25°C에서 전극을 조정하면서, 임피던스 분석기 HP4285A를 사용하여 복합 임피던스 측정(측정 전압: 10 mV)을 시행함으로서, 본 혼합물의 이온 전도도를 분석적으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재한다.

실시예 2

2-메타크릴로일옥시에틸 메틸 카보네이트 와 하기 식(VI)로 표시되는 2(2-메타크릴로일옥시에톡시)에틸 메틸 카보네이트의 5:5 몰비 혼합물로 구성된 아크릴에스테르 단량체를 아크릴에스테르로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체 걸 전해질을 제조하였다:

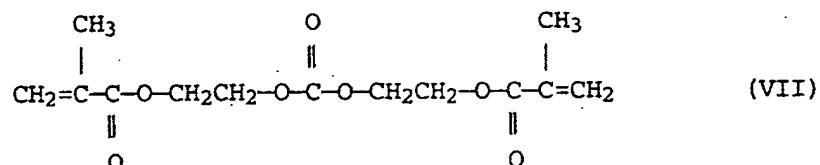


제조업체에 대한 이해와 협력, 혁신적인 제품 개발, 고객 서비스 향상 등이 주요 목표입니다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실사예 3

하기 식(VII)로 표시되는 디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트 30중량% 및 프로필렌 카보네이트 70중량%의 혼합물을, 2-메타크릴로일옥시에틸 에틸 카보네이트 50 중량% 및 프로필렌 카보네이트 50 중량%의 혼합물 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 종합체 겔 전해질을 제조하였다:



그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 4

La족 금속염으로, Li_n(CF₃SO₂)₂ 대신에 LiPF₆을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로

중합체 결 전해질을 제조하였다.

중합체 계 전해질의 이온 전도도를 실시해 1과 동일한 방향으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 5

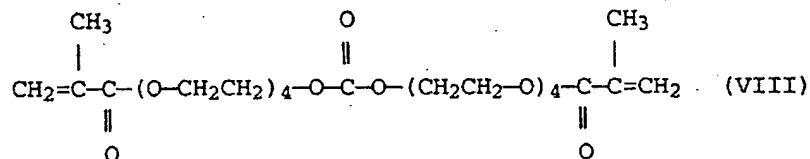
디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트를 아크릴 에스테르 단량체로 사용하였다. 디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트 22.2 중량부, 프로필렌 카보네이트 66.5 중량부 및 1a족 금속염으로 LiPF₆ 11.3 중량부를 함께 혼합하였다. 이 혼합물에 벤조페논을 아크릴 에스테르 단량체의 중합 가능한 이중결합을 기준으로 2 mol% 양만큼 첨가하여서 균질화 하였다. 이렇게 하여 얻은 액체를 유리판에 부은 후 불활성 가스분위기 하에서 자외선 조사기(UIS-25102, Ushio 제작, 광성유 단위 SF-101Q)로 30분 동안 판위 7 cm 위치에서 자외선을 조사하여 경화하였다. 그 결과 두께 약 0.5 mm 중합체 겔 전해질이 제조되었다.

제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 6

하기 식(VIII)로 표시되는 디(메타크릴로일테트라(옥시에틸렌)) 카보네이트를 아크릴 에스테르 단량체로 사용하였다:



디(메타크릴로일테트라(옥시에틸렌)) 카보네이트 33.3 중량부를, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트 1:1 중량비 혼합물로 된 용매내에 LiPF₆ 가 1 mol/리터의 농도로 용해되어있는 전해액 66.7 중량부와 혼합하였다. 이 혼합물에 폐로일 IPP-50을, 아크릴 에스테르 단량체의 종합가능한 이중결합을 기준으로 2 mol% 양만큼 첨가하여서 균질화 하였다.

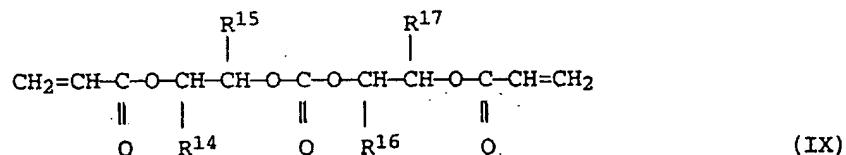
이렇게 하여 얻은 액체를 유리판에 부은 후 불활성 가스분위하에서 70°C 열판위에서 30분동안 가열하여 경화하였다. 그 결과 두께 약 0.5mm의 충합체 겔 전해질이 제조되었다.

제조된 중화체 결집재로 이온 전도도를 실시해 1과 동일한 양으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 7

하기 식(IX)로 표시되는 디(2-아크릴로일옥시프로필) 카보네이트(프로필기는 분지상임)를 아크릴 에스테르 단량체로 사용하였다:



식중 R^{14} 및 R^{15} 중의 하나는 메틸기, 다른 하나는 수소원자이며, 또한 R^{16} 및 R^{17} 중의 하나는 메틸기, 다른 하나는 수소원자이다.

디(2-아크릴로일옥시아소프로필) 카보네이트 25.0 중량부를 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트 1:1 중량비 혼합물로 된 용매내에 LiPF₆ 가 1 mol/리터의 농도로 용해되어 있는 전해액 75.0 중량부와 혼합하였다. 이 혼합물에 폐로일 IPP-50 을, 아크릴 에스테르 단량체의 중합 가능한 이종결합을 기준으로 2 mol% 약마른 첨가하여서 균질화하였다.

이렇게 얇은 액체를 유리관에 부은 후 불활성 가스분위기 하에서 70°C 열판위에서 30분동안 가열하여 경화하였다. 그 결과 두께 약 0.5mm의 종합체 겔 전해질이 제조되었다.

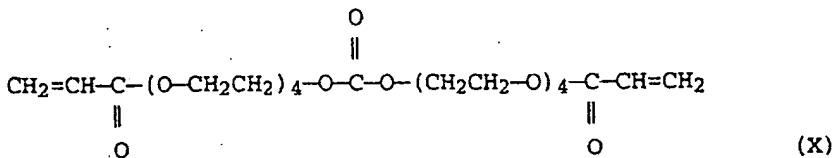
제조된 중형제 전 저해질의 이온 전도도를 실시해 1관 등으로 표기되었던 원을 제하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

설시예 8

하기 식(X)로 표시되는 디(아크릴로일테트라(옥시에틸렌) 카보네이트를, 디(2-아크릴로일옥시이소프로필) 카보네이트 대신, 사용한 것을 제외하고는 실시예 7 과 동일한 방법으로 중합체 겔 전해질을 제조

하였다:



제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시에 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 9

디(메타크릴로일테트라(옥시에틸렌)) 카보네이트 대신에 디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트 와 디(메타크릴로일테트라(옥시에틸렌)) 카보네이트의 3:1 중량비 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 중합체 겔 전해질을 제조하였다.

제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시에 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 10

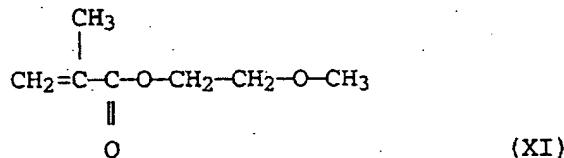
2-메타크릴로일옥시에틸 메틸 카보네이트 50중량% 및 프로필렌 카보네이트 50 중량%와의 혼합물 대신에 2-메타크릴로일옥시에틸 메틸 카보네이트 와 디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트의 1:9 몰비 혼합물을 된 아크릴 에스테르 단량체 30 중량% 와 프로필렌 카보네이트 70 중량%와의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체 겔 전해질을 제조하였다.

제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시에 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 11

디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트 대신에 디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트 및 하기식(XI)로 표시되는 메톡시디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트의 1:1 중량비 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 중합체 겔 전해질을 제조하였다:



제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시에 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 12

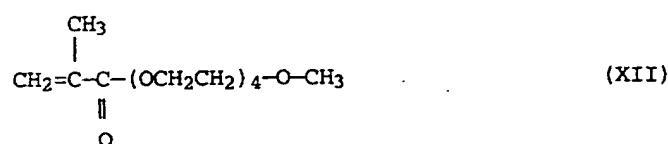
2-메타크릴로일옥시에틸 메틸 카보네이트 대신에 디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트 50중량% 와 아크릴로니트릴 50중량%의 혼합물을 사용한 것과 1a족 금속염으로 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 대신에 LiPF_6 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 중합체 겔 전해질을 제조하였다.

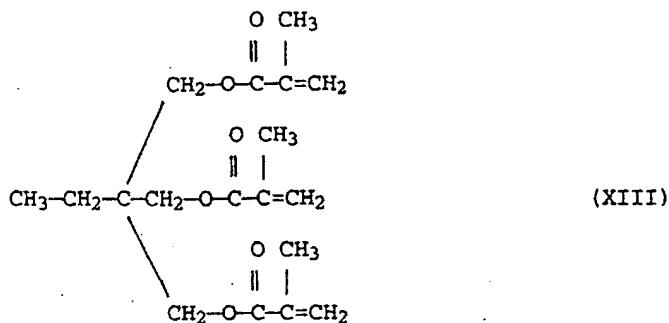
제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시에 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 13

디(2-메타크릴로일옥시에틸) 카보네이트 45.5 중량부, 하기 식(XII)로 표시되는 NK에스테르 M-40 (Shin-Nakamura Chemical Co.,에서 제조) 45.5 중량부 및 하기식(XIII)로 표시되는 NK 에스테르 TMPT (Shin-Nakamura Chemical Co.,에서 제조) 9.0 중량부의 혼합물을 아크릴 에스테르 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 중합체 겔 전해질을 제조하였다:





제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 14

프로필렌 카보네이트 대신에 프로필렌 카보네이트와 디메틸카보네이트의 1:1 중량비 혼합물로 이루어진 용매를 사용한 것과 La족 금속염으로 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 대신에 LiPF_6 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 중합체 겔 전해질을 제조하였다.

제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시예 15

프로필렌 카보네이트 대신에 프로필렌 카보네이트, 디메틸카보네이트 및 메틸에틸카보네이트의 2:2:1 중량비 혼합물로 이루어진 용매를 사용한 것과 La족 금속염으로 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 대신에 LiPF_6 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 중합체 겔 전해질을 제조하였다.

제조된 중합체 겔 전해질의 이온 전도도를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다.

그 결과를 표 1에 기재하였다.

[표 1]

이온 전도도 측정결과 (25°C에서 측정)

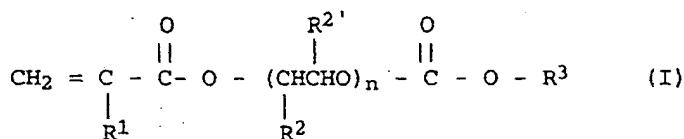
실시예	이온 전도율 (S/cm)
실시예 1	8.5×10^{-4}
실시예 2	1.9×10^{-3}
실시예 3	2.5×10^{-3}
실시예 4	1.1×10^{-3}
실시예 5	9.0×10^{-4}
실시예 6	7.0×10^{-4}
실시예 7	4.9×10^{-3}
실시예 8	4.1×10^{-3}
실시예 9	1.5×10^{-3}
실시예 10	3.1×10^{-6}
실시예 11	2.0×10^{-3}
실시예 12	4.1×10^{-4}
실시예 13	1.9×10^{-3}
실시예 14	8.6×10^{-4}
실시예 15	9.7×10^{-5}

(57) 청구의 범위

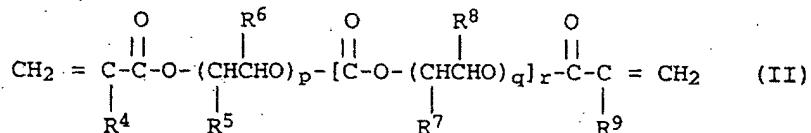
청구항 1

(a) 하기 일반식(I) 및 (II)로 표시되는 아크릴에스테르 중에서 선택한 최소 하나의 아크릴에스테르로

부터 유도된 구조단위를 함유하는 아크릴에스테르 중합체매트릭스:



(상기 식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 같거나 다르고, 수소원자 또는 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, R^3 은 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, n 은 1-100의 정수이다.),



(상기 식 중, R^4 - R^9 은 서로 같거나 다르고, 수소원자 또는 탄소수 1-4의 알킬기를 나타내고, p , q 및 r 은 서로 같거나 다르고 1-100의 정수이다.),

(b) 탄산에스테르의 비수성용매: 및

(c) 주기율표의 Ia 족 금속의 염으로 이루어지는 중합체겔전해질.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 아크릴에스테르 중합체매트릭스가 일반식 (I) 및 (II)로 표시되는 아크릴에스테르로부터 선택한 아크릴에스테르의 단독중합체 또는 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체겔전해질.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 아크릴에스테르 중합체매트릭스가 일반식 (I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르, 및

일반식 (I) 또는 (II)로 표시되는 아크릴에스테르와 공중합가능한 비닐단량체, 비닐리덴 단량체 또는 비닐렌 단량체의 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 비닐단량체, 비닐리덴 단량체 또는 비닐렌 단량체가 비닐에스테르, 비닐에테르, (메트)아크릴에스테르, 알릴에테르, 알릴에스테르 또는 환상올레핀인 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비수성용매가 환상탄산에스테르 및 쇄상탄산에스테르로부터 선택한 적어도 하나의 탄산에스테르인 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 환상탄산에스테르가 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 이들의 혼합물이고,

상기 쇄상탄산에스테르가 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 상기 비수성용매가 환상탄산에스테르와 쇄상탄산에스테르의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 환상탄산에스테르와 쇄상탄산에스테르를 10:90-90:10의 부피비(환상탄산에스테르:쇄상탄산에스테르)로 사용하는 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 9

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 쇄상탄산에스테르가 대칭쇄상탄산에스테르와 비대칭쇄상탄산에스테르의 혼합물인 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 대칭쇄상탄산에스테르와 비대칭쇄상탄산에스테르를 20:80-95:5의 부피비(대칭쇄상탄산에스테르:비대칭쇄상탄산에스테르)로 사용하는 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비수성용매와 아크릴에스테르중합체를 40:60 - 90:10 의 합계중량비(비수성용매의 합계중량:아크릴에스테르의 합계중량)로 사용하는 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 주기율표의 1a족 금속의 염이 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로부터 선택한 적어도 하나의 리튬염인 것을 특징으로 하는 중합체겔 전해질.

청구항 13

주기율표의 1a족 금속의 염을 함유한 용액, 탄산에스테르의 비수성용매 및 일반식(I) 또는 (II)로 표시되는 단량체를 동시중합하는 것으로 이루어지는 제 1 항 내지 제 12 항 중의 어느 한 항의 중합체겔 전해질을 제조하는 방법.